

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-285042

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl. C09D 4/02
C08F 2/50
C08F220/20
C09D 4/00
G11B 7/24
// (C08F220/20
C08F230:02)

(21)Application number : 2001-089631

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : SAITO KOICHI
MURAKAMI KAZUO
TAKAHASHI HARUHIKO

(54) UV SETTING COMPOSITION FOR OPTICAL DISC AND PHOTO DISC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical disc excellent in durability by providing a UV setting composition having a good adhesion to an amorphous polyolefin substrate.

SOLUTION: This UV setting composition for optical disc consists of dicyclopentadiene diacrylate of 55-85 wt.% and a thioxanthone compound of 3-10 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-285042

(P2002-285042A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	4 J 0 3 8
220/20		220/20	4 J 1 0 0
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 2 6	G 1 1 B 7/24	5 2 6 N
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-89631(P2001-89631)		
(22)出願日	平成13年 3 月27日 (2001. 3. 27)		
(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号		
(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号		
(72)発明者	斎藤 弘一 埼玉県上尾市本町 4 - 7 - 25 - 102		
(72)発明者	村上 和夫 埼玉県川越市伊勢原町 5 - 5 - 5 - 8 - 407		
(74)代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 光ディスク用紫外線硬化型組成物及び光ディスク

(57) 【要約】

【課題】 アモルファスポリオレフィン基板に対する密着性の優れた紫外線硬化型組成物を提供し、耐久性に優れた光ディスクを実現する。

【解決手段】 ジシクロペンタジエンジアクリレートを、55～85質量%と、チオキサントン系化合物を3～10質量%含有する光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジシクロペンタジエンジアクリレートを55～85質量%、チオキサントン系化合物を3～10質量%、及びリン酸基を有する（メタ）アクリレート

を0.01～5質量%含有することを特徴とする光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項2】さらに、アルキル基を有する単官能モノマーまたは、炭素、水素及び酸素の内、少なくとも2種類の原子からなる脂環構造を有する単官能モノマーを、3

～30質量%含有することを特徴とする請求項1記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項3】さらに、単官能モノマーがメタクリレートモノマーであることを特徴とする請求項2記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項4】芳香族アミンを0.5～5質量%含有することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光ディスク用紫外線硬化型組成物。

【請求項5】請求項1～4に記載の何れかの紫外線硬化型組成物の硬化塗膜を保護層として有することを特徴とする光ディスク。

【請求項6】アモルファスポリオレフィン樹脂からなる基板を有することを特徴とする請求項5に記載の光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光ディスク用紫外線硬化型組成物に関し、更に詳しくはアモルファスポリオレフィン樹脂基板を使用した光ディスクとの密着性に優れた紫外線硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、耐熱性透明熱可塑性樹脂として、アモルファスポリオレフィン樹脂が注目されている。アモルファスポリオレフィン樹脂は、高透明性、低複屈折率、耐熱性、低吸湿性等の優れた力学的、光学的性質を持つ。このような性質を生かして、従来の代表的な透明熱可塑性樹脂であるポリメチルメタクリレート（PMM A）やポリカーボネート（P C）の代替として、例えば光ディスク基板としての使用等、各種産業用途への展開が検討されている。しかし、アモルファスポリオレフィン樹脂と良好な密着性を有する保護コート剤がなかったために、PMMAやP Cの代替として産業上利用される機会が少なかった。

【0003】アモルファスポリオレフィン樹脂表面に対する紫外線硬化型保護コート剤の密着性を向上させる手段として、樹脂表面を活性化させる方法がある。例えば、火炎処理法、コロナ処理法、酸化処理法、サンドブラスト法等の前処理法がある。これらの処理方法は、密着性を向上させる点では有効であるが、着色や表面の荒れを引き起こし光学的特性を損なう問題、あるいは、生産プロセスが増えることによる設備費用の増加等の問題

等があり、密着性向上の手段としては実用性に乏しいものであった。

【0004】アモルファスポリオレフィン樹脂を光ディスク用基板に応用する場合、保護コート剤にはディスク内外周部の金属反射膜が形成されていないアモルファスポリオレフィン樹脂基板それ自体と、基板上に形成される金属反射膜との両方に優れた密着性が必要となる。しかし、既存の光ディスク用紫外線硬化型保護コート剤ではアモルファスポリオレフィン基板への密着性が不十分であり、また、アモルファスポリオレフィン基板への密着性が良い紫外線硬化型樹脂組成物の例が特許第3030953号に開示されているが、該組成物は光ディスク基板上に形成される金属反射膜との密着性に関しては全く考慮されておらず、アモルファスポリオレフィン基板と金属反射膜の両方に対し良好な密着性を有する光ディスク用紫外線硬化型保護コート剤は未だ実用化に至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、特別な前処理をせずにアモルファスポリオレフィン樹脂を使用した光ディスクに塗布することにより、短時間で紫外線硬化し、アモルファスポリオレフィン樹脂基板と金属反射膜の両方に対し密着性に優れた光ディスク用紫外線硬化型組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の配合のモノマーと重合開始剤を有する紫外線硬化型組成物を用いることにより、アモルファスポリオレフィン基板と金属反射膜の両方に対する良好な密着性が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

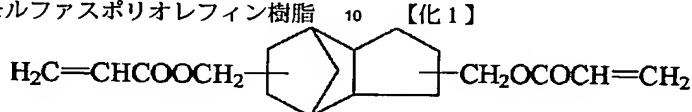
【0007】即ち、本発明は、ジシクロペンタジエンジアクリレートを、55～85質量%、チオキサントン系化合物を3～10質量%、及びリン酸基を有する（メタ）アクリレート

を0.01～5質量%含有することを特徴とする光ディスク用紫外線硬化型組成物、及びこの硬化塗膜を保護層として用いた光ディスクを提供する。

【0008】本発明の光ディスクは、アモルファスポリオレフィン樹脂からなる基板を用いることにより、前記のアモルファスポリオレフィン樹脂の優れた力学的、光学的特性を充分に利用することが可能となる。

【0009】本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物が、アモルファスポリオレフィン樹脂に対して優れた密着性を有する理由は以下のように考えられる。アモルファスポリオレフィン樹脂は、飽和脂肪族よりなる主鎖を持ち、その主鎖中に脂肪族多環環状構造を含むものであって、具体例としては、繰返し単位中にノルボルネン骨格を有するものである。アモルファスポリオレフィン樹脂は極性基を持たないために、樹脂全体として極性は

低いと考えられるため、この樹脂の保護コート剤も、極性が低い方が密着性は上がると考えられる。通常、紫外線硬化型組成物に用いられるモノマーは、アクリロイル基等の極性基を有しており、極性が高いため十分な密着性が得られない。しかし、本発明に用いるジシクロペンタジエンジアクリレートのように分子内にアルキル鎖、環構造が存在し、これにチオキサントン系化合物を重合開始剤として用いることにより、それらコンフォメーションによる極性緩和効果により、硬化後の塗膜は極性が低くなり、その結果、アモルファスポリオレフィン樹脂

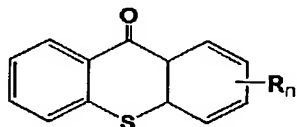


【0013】ジシクロペンタジエンジアクリレートは、アモルファスポリオレフィン樹脂と紫外線硬化型組成物の相溶性を向上させ、樹脂と被膜組成物間の密着性を確保するのに不可欠である。ジシクロペンタジエンジアクリレートの配合量は、本発明の組成物中に55～85質量%である。

【0014】また、本発明に用いられるチオキサントン系化合物とは下記構造式2で表される化合物を意味する。

【0015】

【化2】



【0016】ここで、Rは水素、アルキル基、ハロゲンの何れかを表し、nは1または2を表す。

【0017】チオキサントンの配合量は、本発明の組成物中に3～10質量%、好ましくは4～8質量%である。チオキサントンの配合量が3質量%未満では塗膜の密着性が低下し、逆に10質量%越えると、硬化スピードが遅くなってしまい、好ましくない。

【0018】チオキサントンの具体例としては、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0019】組成物の配合組成によっては、開始剤として、チオキサントン単独では表面硬化スピードが不十分な場合がある。その場合は、チオキサントンと他の開始剤を併用することにより、表面硬化スピードを調整することができる。

【0020】併用する開始剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル等のベンゾフェノン系開始剤が挙げられ

との良好な密着性が発現するものと考えられる。

【0010】更に接着助剤としてリン酸基を有する(メタ)アクリレートを併用することにより、金属反射膜との密着性を上げることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるジシクロペンタジエンジアクリレートとは、下記構造式1で表される化合物を意味する。

【0012】

【化1】

る。

【0021】また、本発明に用いられるリン酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェイト、トリスアクリロイロキシエチルホスフェイト、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェイト等が挙げられる。このような化合物はライトエステルP-1M、ビスコート3PA、KAYAMER PM-2等として市販されており、容易に入手可能である。リン酸基を有する(メタ)アクリレートの配合量は、本発明の組成物中に0.01～5質量%、好ましくは0.05～3質量%である。配合量が0.01質量%よりも少ないと金属反射膜との接着力を十分に得られない。また5質量%を越すと、高温恒湿耐久試験の際信号特性の劣化を招き、好ましくない。

【0022】本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物には、アルキル基を有する単官能モノマーまたは、炭素、水素及び酸素の内、少なくとも2種類の原子からなる環状構造を有する単官能モノマーを3～30質量%含有することが好ましい。これら単官能モノマーとして、直鎖アルキル基を有する(メタ)アクリレート、側鎖を有するアルキル基を持つ(メタ)アクリレート、シクロヘキサン環を有する(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル環を有する(メタ)アクリレート、イソボルニル環を有する(メタ)アクリレート、テトラヒドロフラン環構造を有する(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、特にメタクリレートモノマーがアモルファスポリオレフィン基板との接着性の面で好ましい。

【0023】この単官能メタクリレートの具体例としては、n-ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなどの光重合性モノマーが挙げられる。単官能モノマーの配合量は、本発明の組成物中に3～30質量%、好ましくは5～25質量%である。この成分は、硬化塗膜とアモルファスポリオレフィン間の密着性

を上げるだけでなく、紫外線硬化型組成物硬化時の残留歪みを除く効果もあるが、過剰な使用は硬化被膜の鉛筆硬度及び硬化スピードを低下させることになり、好ましくない。

【0024】更に、開始助剤として芳香族アミンを0.5～5質量%含有することが好ましい。芳香族アミンをチオキサントンと共存させることにより、紫外線照射時にチオキサントンが活性化され、その結果アモルファスポリオレフィンと硬化塗膜間に強固な密着性が形成され则认为られる。

【0025】開始助剤の具体例として、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノアセトフェノン等が挙げられる。開始助剤の配合量は、0.5～5質量%、好ましくは1～3質量%である。開始助剤は、必要に応じて2種類以上組み合わせて使用することもできる

【0026】本発明の塗料組成物には、上記の成分のみで十分初期の目的を達成できるものであるが、更に性能改良のため、本来の特性を変えない範囲で光重合性モノマー及び、光重合性オリゴマーを配合することができる。

【0027】また、更なる性能改良のため、本発明の効果を損なわない範囲で、重合禁止剤等の添加物を添加することもできる。

【0028】重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチルカテコール、p-ベンゾキノン、2,5-t-ブチル-ハイドロキノン、フェノチアジンが挙げられる。

【0029】これらの添加物の使用量は、本発明組成物の0.1～5質量%の範囲が好ましい。

【0030】次に本発明に係る光ディスクの実施形態の例について説明する。まず、アモルファスポリオレフィンからなる円形透明基板上に、信号に対応するピットを形成した上に光反射層を設けたディスクを用意する。また、ピットの代わりに、有機色素、相変化記録材料等からなる記録層を設け、その上に光反射層を積層したディスクを用いてもよい。

【0031】上記記録層に用いることができる有機色素としては、記録に用いるレーザー光によってピットを形

実施例1

ジシクロペンタジエンジアクリレート 81.5部
ラウリルアクリレート 5部
トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート 4.1部
ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェイト 0.1部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3.5部
2,4-ジエチルチオキサントン、4.5部
p-ジメチルアミノアセトフェノン 1部
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0.2部
メトキノン 0.1部

以上を混合し、65℃ 2時間加熱溶解後、紫外線硬化

成することができるものであれば、特に制限なく、例えばシアニン系、フタロシアニン系、アゾ系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリウム系、クロコニウム系、ホルマザン系、金属錯体色素系等が挙げられる。

【0032】また、色素に一重項酸素クエンチャーを混合して用いるのもよい。クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオール- α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。

【0033】上記記録層に用いることができる相変化記録材料としては、GeSbTe、AgInSbTe等のカルコゲン合金が挙げられる。

【0034】上記光反射層は、アルミニウム、銀、金、銅等の金属又はその合金、あるいはケイ素化合物等をスパッタリング、蒸着等の方法で薄膜形成することにより得ることができる。

【0035】次に本発明に係る紫外線硬化型組成物を上記光反射層上に塗布し、スピンコート法等によって硬化後の膜厚が3～20 μ mになるように塗膜を形成し、続いて、紫外線を照射して、塗膜を硬化することによって本発明の光ディスクを得ることができる。

【0036】紫外線を照射する手段として、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の連続照射方式の紫外線照射装置または、キセノンフラッシュ等の閃光照射方式の紫外線照射装置を使用できる。

【0037】更に本発明の光ディスクは、従来のようにレーザー光による情報の再生・記録を、基板を通して行うものであっても良いし、本発明に係る紫外線硬化型組成物の硬化膜を通して行うものであってもよい。

【0038】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、以下実施例中「部」は「質量部」を表す。

【0039】

型組成物を調製した。

【0040】

実施例2

ジシクロペンタジエンジアクリレート 71.5部
テトラヒドロフルフリルメタクリレート 15部
トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート 4.1部
ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェイト 0.1部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3.5部
2,4-ジエチルチオキサントン 4.5部
p-ジメチルアミノアセトフェノン 1部
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0.2部
メトキノン 0.1部

以上を、実施例1と同様にして紫外線硬化型組成物を調製した。 【0041】

実施例3

ジシクロペンタジエンジアクリレート 71.5部
シクロヘキシルメタクリレート 15部
トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート 4.1部
ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェイト 0.1部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3.5部
2,4-ジエチルチオキサントン 4.5部
p-ジメチルアミノアセトフェノン 1部
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0.2部
メトキノン 0.1部

以上を、実施例1と同様にして紫外線硬化型組成物を調製した。 【0042】

実施例4

ジシクロペンタジエンジアクリレート 61.5部
ラウリルメタクリレート、共栄社(株)製 25部
トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート 4.1部
ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェイト 0.1部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3.5部
2,4-ジエチルチオキサントン 4.5部
p-ジメチルアミノアセトフェノン 1部
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0.2部
メトキノン 0.1部

以上を、実施例1と同様にして紫外線硬化型組成物を調製した。 【0043】

比較例1

ジシクロペンタジエンジアクリレート 87部
トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート 4.6部
ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェイト 0.1部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 8部
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0.2部
メトキノン 0.1部

以上を、実施例1と同様にして紫外線硬化型組成物を調製した。 【0044】

比較例2

ジシクロペンタジエンジアクリレート 71.5部
ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート 15部
トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート 4.1部

ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェイト 0.1部
 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 5.5部
 2,4-ジエチルチオキサントン 2.5部
 p-ジメチルアミノアセトフェノン 1部
 p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0.2部
 メトキノン 0.1部

以上を、実施例1と同様にして紫外線硬化型組成物を調製した。 【0045】

比較例3

ジシクロペンタジエンジアクリレート 71.5部
 シクロヘキシルメタクリレート 15部
 トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート 4.2部
 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3.5部
 2,4-ジエチルチオキサントン 4.5部
 p-ジメチルアミノアセトフェノン 1部
 p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 0.2部
 メトキノン 0.1部

以上を、実施例1と同様にして紫外線硬化型組成物を調製した。

【0046】 サンプルディスクの作製

上記実施例及び比較例で調製した紫外線硬化型組成物を、アモルファスポリオレフィン基板上及びアルミ反射膜を有するアモルファスポリオレフィン基板のアルミ面上に、硬化後の膜厚が7~10 μ mとなる様スピコート法により塗布し、集光型高圧水銀ランプ(120W/cm)を有する硬化装置により、照射光量1J/cm²で硬化させた。アモルファスポリオレフィン基板を使用したサンプルをディスクA、アルミ反射膜を有するアモルファスポリオレフィン基板を使用したサンプルをディスクBとした。

【0047】 試験方法

JIS K5400のXカットテープ法に準じ、ディスクA及びディスクB上の硬化膜の密着性を評価した。塗膜が密着面から剥離しなかった場合を○、剥離した場合を×とし、表1にその結果及び総合評価をOKとNGで示した。

【0048】

【表1】

	ディスクA	ディスクB	総合結果
実施例1	○	○	OK
実施例2	○	○	OK
実施例3	○	○	OK
実施例4	○	○	OK
比較例1	×	○	NG
比較例2	×	○	NG
比較例3	○	×	NG

【0049】表1から明らかなように、実施例1~4で得られた本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物では、アモルファスポリオレフィン基板と金属反射膜の両方に対し良好な密着性を示した。

【0050】しかし、チオキサントン系化合物以外の重合開始剤を用いた比較例1、チオキサントン系化合物の配合量が3質量%未満の比較例2では、アモルファスポリオレフィン基板面から塗膜が剥がれ、またリン酸基を有する(メタ)アクリレートを含有しない比較例3では、アルミ反射膜面から塗膜が剥がれ、アモルファスポリオレフィン基板と金属反射膜の両方に対する良好な密着性が得られなかった。

【0051】

【発明の効果】本発明の光ディスク用紫外線硬化型組成物は、アモルファスポリオレフィン樹脂の優れた光学的性質を損なわずに、該アモルファスポリオレフィン樹脂と金属反射膜の両方に対し良好な密着性を示し、高透明性、低複屈折率、耐熱性、低吸湿性等の優れた力学的、光学的性質を持つアモルファスポリオレフィン樹脂を基板として使用した光ディスクを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターム (参考)

G 1 1 B 7/24

5 3 4

G 1 1 B 7/24

5 3 4 D

// (C 0 8 F 220/20

C 0 8 F 230:02

230:02)

(72) 発明者 高橋 治彦

F ターム (参考)

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

4J011 PA44 PA45 SA01 SA21 SA64

本ゼオン株式会社総合開発センター内

4J038 FA131 FA211 GA01 GA14

JA33 JB06 JC18 KA03 KA04

MA08 MA09 NA01 NA12 NA14

PA17 PB08 PB11 PC08

4J100 AL05R AL08Q AL08R AL66P

BA63Q BC04R BC12P CA04

CA05 CA06 JA36

5D029 KA30 LA01 LA03